

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 07 SEP 2004

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:**

103 18 096.6

**Anmeldetag:**

17. April 2003

**Anmelder/Inhaber:**

Covion Organic Semiconductors GmbH,  
65929 Frankfurt/DE

**Bezeichnung:**

Verfahren zur Molekulargewichtskontrolle  
bei der Synthese von Poly(arylenvinylene)

**IPC:**

C 08 G, C 09 K, H 05 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 16. August 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

**Hoiß**

## Beschreibung

5 Verfahren zur Molekulargewichtskontrolle bei der Synthese von Poly(arylenvinylenen)

Seit ca. 12 Jahren läuft eine breit angelegte Forschung zur Kommerzialisierung von Anzeige- und Beleuchtungselementen auf Basis polymerer (organischer) Leuchtdioden (PLEDs). Ausgelöst wurde diese Entwicklung durch die Grundlagenentwicklungen, welche in EP 423 283 (WO 90/13148) offenbart sind. Die einzigen Polymere, die derzeit den Marktanforderungen in Bezug auf Effizienz und Lebensdauer genügen, basieren auf Poly(arylenvinylenen). Seit kurzem ist auch ein erstes Produkt in Form einer kleineren Anzeige (in einem Rasierapparat der Fa. PHILIPS N.V.) auf dem Markt erhältlich, das ein Polymer dieser Klasse enthält. Allerdings sind immer noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln.

0 In EP 423 283 und EP 443 861 sind als polymeres Material für die lichtemittierende Schicht Poly(p-phenylenvinylene) beschrieben, welche zur Verbesserung der Eigenschaften mit Alkyl-, Alkoxy-, Halogen- oder Nitrosubstituenten am aromatischen Kern modifiziert wurden. Derartige Polymere sind seither in einer großen Anzahl von Studien untersucht worden.

15 In der Patentanmeldung WO 98/27136 sind arylsubstituierte Poly(p-arylenvinylene) beschrieben, die sich auch zur Erzeugung grüner Elektrolumineszenz eignen. Eine weitere Verbesserung der dort veröffentlichten Polymere geht aus WO 99/24526 hervor. Hier wird auch ein Defekt in derartigen Polymeren offenbart: In der

10 Hauptkette kommen je nach Polymer statt der Doppelbindung variierende Anteile von Dreifach- und Einfachbindungen (TBB-Defekt) vor. Der Anteil dieses Defekts steht offenbar im reziproken Verhältnis zur erzielbaren Lebensdauer: Ein hoher Defekanteil erniedrigt die operative Lebensdauer, ein niedriger Anteil erhöht diese

deutlich. In der genannten Anmeldung WO 99/24526 wird offenbart, dass die Defektrate durch das verwendete Substitutionsmuster beeinflusst werden kann, und dass diese Rate ausgehend von arylsubstituierten Monomeren (gemäß WO 98/27136) durch das Einfügen von CN, F, Cl, einer Amino-, Alkyl- oder (Thio)alkoxygruppe deutlich erniedrigt werden kann.

5 In WO 01/34722 (EP 1232225) wurde offenbart, dass sich Poly(arylenvinylene), die Monomer-Einheiten enthalten, deren Phyleneinheit einen weiteren Aryl-Substituenten para oder meta zu einem ersten Arylrest trägt, diesen in der o. g. Anmeldung geschilderten Effekt unerwartet ausgeprägt aufweist. Dadurch kann die operative Lebensdauer in EL-Elementen noch weiter gesteigert werden. Dies ist natürlich von großer Anwendungsrelevanz und wirtschaftlicher Bedeutung. Die hohen EL-Effizienzen bleiben dabei erhalten.

10 Aus US-A-5,558,904 sind Polymere analog zu den oben genannten offenbart, bei denen die beiden Substituenten entweder nicht oder nur durch kurzketige Substituenten (Fluor, Cyano, Methoxy, Phenyl) substituiert sind. Homopolymere bzw. auch Copolymere mit einem Anteil derartiger Strukturen von größer ca. 25 mol% erweisen sich allerdings als unlöslich.

20 Löslichkeit bzw. Unlöslichkeit im Sinne dieser Anmeldung sei definiert, wie dies auch in WO 99/21936 (Seite 3, Zeilen 2 bis 7) angegeben wird: Der Begriff „lösliches Polymer“ bedeutet also, dass dieses im Konzentrationsbereich von mindestens 0,5 Gew.-% in einem gebräuchlichen organischen Lösemittel (aromatische, sowie nicht-aromatische Lösemittel, die Halogenatome enthalten können bzw. auch halogenfrei sein können, wie beispielsweise Toluol, Anisol, Chlorbenzol, Methylchlorid, Chloroform, Xylol, Dioxan, THF, Cyclohexanon u. ä.) eine klare, ungeliebte Lösung bei Raumtemperatur oder zumindest bei einer Temperatur unterhalb von 60 °C, bevorzugt unterhalb von 50 °C, besonders bevorzugt unterhalb von 40 °C bildet. Diese Eigenschaft ist notwendig, um eine technische Verarbeitung zu dünnen Filmen gewährleisten zu können. Unlöslich im Sinne dieser Definition sind hingegen Polymere, die nur bei deutlich geringeren Konzentrationen eine klare Lösung ergeben, bzw. die bereits oberhalb von ca. 60 °C gelieren.

Eine besonders geeignete Synthesemethode für Poly(arylenvinylene) ist die sogenannte GILCH-Polymerisation, die ausgehend von 1,4-Bis(halomethyl)benzol, das mit Löslichkeitsfördernden Gruppen substituiert ist, baseninduziert zu den gewünschten löslichen Polymeren führt (H. G. Gilch et al., *J. Polym. Sci.: A-1* 1966, 4, 1337). Die dabei intermediär entstehenden Poly(phenylen-haloethylene) werden durch den verwendeten Basenüberschuss direkt in die konjugierten Poly(arylenvinylene) überführt. Eine Optimierung dieser Methode, wie in WO 99/24526 und WO 98/27136 offenbart, führte bereits zu Polymeren mit einer sehr geringen Fehlerate und erhöhte die Reproduzierbarkeit der Synthese. Auf die Texte dieser Anmeldungen wird hier ausdrücklich Bezug genommen, und sie sind somit via Zitat Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

Eine weitere geeignete Synthesemethode ist die Sulfinyl-Precursor-Route, die baseninduzierte Polymerisation von 1-Halomethyl-4-(sulfinylmethyl)arylenen. Diese ist beispielsweise in EP 644217 und EP 705857 und in einer Publikation von A. J. J. M. van Breemen et al. (*Macromolecules* 1999, 32, 5728-5735) beschrieben. Die dabei zunächst isolierten Poly(phenylen-sulfinylethylen)-Polymere werden in einem zweiten Schritt thermisch in die konjugierten Poly(arylenvinylene) überführt. Diese Methode ist via Zitat Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

Wie oben bereits angedeutet, ist es für beide Methoden jedoch häufig schwierig, Monomere mit geeigneten Substituenten zu finden, die einerseits zu löslichen Polymeren führen, andererseits aber auch die gewünschten elektronischen und/oder polymerisationstechnisch positiven Eigenschaften aufweisen.

Es zeichnet sich derzeit eine Entwicklung in der Fabrikation von Displays auf Basis lichtemittierender Polymere ab, die zunehmend von den geläufigen Verfahren für Flächenbeschichtungen, beispielsweise durch Spin-Coat-Verfahren oder Rackel-Techniken, abkommt, zugunsten von neuen ortsauflösbaren Druckverfahren im weitesten Sinne, wie beispielsweise Tintenstrahldrucken, Off-Set-Drucken, Screen-Printing-Verfahren, Tiefdruckverfahren und ähnlichen. Hierfür ist es einerseits erforderlich, die Konzentration der Polymerlösung in einem weiten Bereich variieren

zu können und genau einzustellen, um beim Drucken die gewünschten Schichtdicken zu erhalten. Also wird es auch hierzu zunehmend wichtig, sehr gut lösliche Polymere zur Verfügung zu haben. Andererseits ist es für diese Techniken ebenfalls essentiell, die Viskosität der Lösung genau einzustellen, um die Druckeigenschaften für den entsprechenden Druckprozess optimieren zu können. Da die Viskosität einer Polymerlösung in etwa proportional zur dritten Potenz des Molekulargewichts des Polymers ist, ist offensichtlich, dass insbesondere hierfür eine genaue und reproduzierbare Kontrolle des Molekulargewichts erforderlich ist. So wird beispielsweise in US 2001/0003602 beschrieben, dass zum Tintenstrahldrucken von Poly(arylenvinylene) ein Molekulargewicht  $M_w < 600k$ , bevorzugt im Bereich von 20k bis 100k, erforderlich ist. WO 02/096970 gibt hierfür einen bevorzugten Molekulargewichtsbereich von  $M_n < 300k$  und  $M_w < 500k$  an. Die Maßeinheit des Molekulargewichts ist g/mol, wobei k für kilo (1000-fach) steht.

Aus diesem Grund ist es wünschenswert, eine Methode zur Molekulargewichtsbeschränkung der Polymere zur Verfügung zu haben, um mit einer Vielzahl unterschiedlicher Substituenten reproduzierbar gut lösliche Polymere zu erhalten, die nicht nur für Flächenbeschichtungen, sondern auch für Druckverfahren verwendet werden können.

In US-A-5,817,430 wird die Synthese von Poly(arylenvinylene) beschrieben, der im Polymerisationsprozess Verbindungen R-H zugesetzt werden, die die Kettenenden kontrollieren, wobei R-H eine Verbindung darstellt, die mindestens ein saures Proton enthält, und R ein Nukleophil ist. R soll dann die Endgruppen des Polymers bilden. Durch Reduzierung des Molekulargewichts erhält man so lösliche Polymere. In den nachfolgenden Publikationen von Hsieh et al. (*Macromolecules* 1997, 30, 8094-8095; *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 231-232) und von Ferraris et al. (*Macromolecules* 2000, 33, 2311) wird diese Methode näher beschrieben: Die Reduzierung des Molekulargewichts wird durch eine Modifikation der GILCH-Polymerisation erzielt, indem der Reaktionsmischung nicht polymerisierbare saure Additive, wie beispielsweise 4-<sup>tert</sup>-Butylbenzylchlorid, <sup>tert</sup>-Butylbenzylbromid oder 4-Methoxyphenol, zugefügt werden. Das Molekulargewicht kann dann angeblich durch Variation des Verhältnisses zwischen den Monomeren und dem nicht

polymerisierbaren Additiv gesteuert werden. Allerdings deuteten die Versuche darauf hin, dass der Zusatz solcher Additive, wie in US-A-5,817,430, von Hsieh et al. bzw. von Ferraris et al. vorgeschlagen, keinen erheblichen Einfluss auf das Molekulargewicht des Polymers hat. In Folge wurden die Ergebnisse ebenfalls in einer Publikation von Vanderzande et al. (Belg. Polymer 2001, 42, 5793-5796) widerlegt, der zeigte, dass die Additive nicht den berichteten Effekt zeigen und dass sie das Molekulargewicht kaum reduzieren bzw. dass der Zusatz dieser Verbindungen zu schlecht reproduzierbaren Polymerisationsergebnissen führt. Diese Ergebnisse sind also selbst für den Fachmann nicht nachvollziehbar, so dass gemäß dem Stand der Technik keine Methode existiert, um das Molekulargewicht von Poly(arylenvinylenen) in der GILCH-Polymerisation oder in der Sulfinyl-Precursor-Route zu kontrollieren und zu reduzieren.

Eine andere Methode, aus schwer löslichen oder nicht filterbaren

Poly(arylenvinylenen) homogene Lösungen zu erhalten, die problemlos filtriert werden können, wird in WO 03/019694 dargestellt. Dort wird eine Rohlösung mit mechanischen Verfahren (beispielsweise durch Ultraschall oder durch die Verwendung hochschender Dispergierrührer) behandelt. Dies resultiert in Zerkleinerung der chemischen oder physikalischen Aggregate der Polymerketten und somit Reduktion des Molekulargewichts. Dies kann sehr vorteilhaft verwendet werden, um kleinere Chargenschwankungen in der Synthese auszugleichen und ein reproduzierbares Konzentrations-Viskositäts-Verhältnis zu erreichen. Darüber hinaus kann dieses Verfahren auch zum gezielten stärkeren

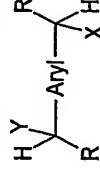
Molekulargewichtsabbau verwendet werden. Jedoch hat der Einsatz von Ultraschall, insbesondere wenn die Polymerlösung eine längere Zeit dem Ultraschall ausgesetzt ist, auch einen negativen Einfluss auf die Leistungen des Polymers bei Verwendung in PLEDs, so dass dies zwar eine Möglichkeit darstellt, sonst nicht verarbeitbare Poly(arylenvinylene) prozessierbar zu machen, jedoch auf Dauer eine schonendere Lösung zur Molekulargewichtskontrolle auch hier wünschenswert wäre.

Es besteht also weiterhin großer Bedarf nach einem Verfahren, das es ermöglicht, das Molekulargewicht von Poly(arylenvinylenen) in der GILCH-Polymerisation und in der Sulfinyl-Precursor-Polymerisation zu kontrollieren und zu reduzieren, um andere

Strukturen zu machen, die sonst zu unlöslichem Material geführt hätten, und um die Eigenschaften dieser wichtigen Materialklasse auch für moderne Drucktechniken anzupassen.

Überraschend wurde nun gefunden, dass der Zusatz bestimmter substituierter Bismethylyl-Verbindungen, die an mindestens einer der beiden Methylgruppen eine Abgangsgruppe, wie beispielsweise ein Halogenatom oder eine Trifluormethansulfonatgruppe, und außerdem noch an jeder der beiden Methylgruppen einen weiteren Substituenten ungleich Wasserstoff tragen, zum Polymerisationsprozess es ermöglicht, das Molekulargewicht von Poly(arylenvinylenen) in der GILCH-Polymerisation und in der Sulfinyl-Precursor-Polymerisation effektiv und reproduzierbar zu kontrollieren und zu reduzieren. Dabei bleiben die Eigenschaften der Polymere bei Verwendung in PLEDs (Effizienz, Lebensdauer) unverändert gut.

Gegenstand der Erfindung ist also ein Verfahren zur baseninduzierten Herstellung von Poly(arylenvinylenen) aus Bis(halomethyl)arylen oder aus Halomethylsulfonmethylyarylen, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart von 0,1 – 80 mol%, bevorzugt 0,5 – 60 mol%, besonders bevorzugt 1 – 50 mol%, insbesondere 2 – 40 mol%, an Verbindungen gemäß Formel (I) durchgeführt wird:



Formel (I)

wobei die Symbole folgende Bedeutungen haben:

Aryl ist gleich oder verschieden einem aromatischen oder

heteroaromatischen Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches mit

Resten R<sup>1</sup> substituiert oder auch unsubstituiert sein kann, oder eine

mit R<sup>1</sup> substituierte oder unsubstituierte Stilbenyleneinheit; dabei sind

die beiden Substituenten CHXR und CHYR so angeordnet, dass

immer eine gerade Anzahl von aromatischen Atomen dazwischen liegt;

die Aryl- und Heteroaryl-Systeme können dabei auch Teil eines

größeren kondensierten aromatischen Ringsystems sein; die

möglichen Substituenten  $R^1$  können potentiell an jeder freien Position sitzen;

$R$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Alkylkette mit 1 bis 40 C-Atomen, die geradkettig, verzweigt oder cyclisch sein kann, die außerdem mit einem Rest  $R^1$  substituiert oder unsubstituiert sein kann, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch  $NR^2$ , O, S,  $-CO-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-CO-NR^2$ ,  $-O-CO-O-$  ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches mit  $R^1$  substituiert oder unsubstituiert sein kann, eine mit  $R^1$  substituierte oder unsubstituierte Stilbenylene- bzw. Tolyleneinheit, eine Gruppe  $-Si(R^2)_3$ ,  $-N(R^2)_2$ ,  $-OR^2$  oder eine Kombination dieser Systeme; die Aryl- und Heteroaryl-Systeme können dabei auch Teil eines größeren kondensierten aromatischen Ringsystems sein; die möglichen Substituenten  $R^1$  können potentiell an jeder freien Position sitzen;

$X$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Cl, Br, I,

Trifluormethansulfonat oder para-Toluolsulfonat;

$Y$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Cl, Br, I,

Trifluormethansulfonat, para-Toluolsulfonat,  $-S(O)R^2$  oder  $R^1$ .

$R^1$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 40 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch  $NR^2$ , O, S,  $-CO-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-CO-NR^2$ ,  $-O-CO-O-$  ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste  $R^1$  substituiert, eine substituierte oder unsubstituierte Vinyleneinheit, Cl, F, CN,  $N(R^2)_2$ ,  $B(R^2)_2$  oder eine Kombination dieser Systeme; die Aryl- und Heteroaryl-Systeme können dabei auch Teil eines größeren kondensierten aromatischen Ringsystems sein; die möglichen Substituenten können potentiell an jeder freien Position

, dabei können auch zwei oder mehrere Reste  $R^1$  miteinander ein Ringsystem bilden;

$R^2$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-O-$  ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, ein Aryl- oder Heteroaryl-System mit 2 bis 40 C-Atomen, welches auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische  $R^1$  substituiert sein kann.

Für das GILCH-Verfahren werden die Monomere, also 1,4-Bis(halomethyl)aryl-Verbindungen, im gewünschten Verhältnis zueinander in geeigneter Konzentration in einem geeigneten Lösungsmittel unter Zusatz einer geeigneten Menge Verbindung gemäß Formel (I) gelöst, auf eine geeignete Reaktionstemperatur gebracht und mit einer geeigneten Menge Base versetzt. Nach Ablauf einer geeigneten Reaktionszeit kann die Reaktion, zum Beispiel durch Säurezugabe, abgebrochen werden. Im Anschluss daran reinigt man das Polymer mit geeigneten dem Fachmann geläufigen Verfahren, wie z. B. Umfällen oder Extraktion. Geeignete Lösungsmittel stellen beispielsweise Ether (z. B. Diethylether, THF, Dioxan, Dioxolan, <sup>tert</sup>Butylmethylether), aromatische Kohlenwasserstoffe (z. B. Toluol, Xylol, Anisol, Methylnaphthalin), chlorierte Verbindungen (z. B. Chlorbenzol, Dichlorbenzol) oder Mischungen dieser Lösungsmitteln dar.

Einen geeigneten Konzentrationsbereich stellt dabei das Intervall 0,005 bis 5 mol/l (Monomer/Lösungsvolumen) dar. Bevorzugt ist dabei der Bereich 0,01 bis 2 mol/l, besonders bevorzugt von 0,01 bis 0,5 mol/l.

Die Reaktionstemperatur beträgt in der Regel zwischen  $-80$  bis  $200$  °C, bevorzugt zwischen  $20$  und  $140$  °C.

Als Basen sind beispielsweise Alkalimetallhydroxide (z. B. NaOH, KOH),

Alkalimetallhydride (z. B. NaH, KH), Alkalimetallalkoholate (z. B. NaOEt, KOEt,

NaOMe, KOMe, KO<sup>t</sup>Bu), Metallorganyle (z. B. MeLi, <sup>n</sup>BuLi, <sup>n</sup>BuLi, PhLi) und organische Amine (z. B. LDA, DBU, DMAP, Pyridin) geeignet.

Eine geeignete Menge liegt im Bereich von 2 bis 10 Äquivalenten (z. B. NaOH, KOH) (bezogen auf ein Äquivalent Monomer), bevorzugt 3,5 bis 8 Äquivalente Base, besonders bevorzugt 4 bis 6 Äquivalente Base.

Die Reaktionszeit beträgt in der Regel zwischen 5 Minuten und 72 h, bevorzugt zwischen 0,5 und 24 Stunden, besonders bevorzugt zwischen 1 und 6 Stunden. Der Zusatz an Verbindung gemäß Formel (I) zur Molekulargewichtskontrolle beträgt zwischen 0,1 und 80 mol% (bezogen auf die Gesamtmenge der anderen Monomere), bevorzugt zwischen 0,5 – 60 mol%, besonders bevorzugt zwischen 1 – 50 mol%, insbesondere zwischen 2 – 40 mol%, und wird je nach dem gewünschten Molekulargewicht des Polymers ausgewählt.

Für die Sulfinyl-Precursor-Route werden die Monomere, also 1-Halomethyl-4-sulfinylmethyl-aryl-Verbindungen, im gewünschten Verhältnis zueinander in geeigneter Konzentration in einem geeigneten Lösungsmittel unter Zusatz einer geeigneten Menge Verbindung gemäß Formel (I) gelöst, auf eine geeignete Reaktionstemperatur gebracht und mit einer geeigneten Menge Base versetzt. Nach Ablauf einer geeigneten Reaktionszeit kann die Reaktion, zum Beispiel durch Säurezugabe, abgebrochen werden. Im Anschluss daran reinigt man das Precursor-Polymer mit geeigneten, dem Fachmann geläufigen Verfahren, wie z. B. Umfällen oder Extraktion. Die Poly(arylenvinyl)-Verbindung wird dann durch thermische Einwirkung auf das Polymer unter geeigneten Bedingungen, in Lösung oder im Film, erhalten.

Geeignete Lösungsmittel stellen beispielsweise Ether (z. B. Diethylether, THF, Dioxan, Dioxolan, <sup>tert</sup>-Butylmethylether), aromatische Kohlenwasserstoffe (z. B. Toluol, Xylol, Anisol, Methylnaphthalin), chlorierte Verbindungen (z. B. Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan), aber auch DMSO oder protische Lösungsmittel (z. B. MeOH, EtOH, <sup>n</sup>PrOH, <sup>i</sup>BuOH, <sup>s</sup>PeOH, <sup>n</sup>PrOH, <sup>s</sup>BuOH, <sup>tert</sup>BuOH) oder Mischungen dieser Lösungsmittel dar.

Einen geeigneten Konzentrationsbereich stellt dabei das Intervall 0,005 bis 5 mol/l (Monomer/Lösungsvolumen) dar. Bevorzugt ist dabei der Bereich 0,01 bis 2 mol/l, ganz besonders bevorzugt von 0,01 bis 0,5 mol/l.

Die Reaktionstemperatur beträgt in der Regel zwischen –80 bis 200 °C, bevorzugt zwischen 0 und 120 °C.

Als Basen sind beispielsweise Alkalimetallhydroxide (z. B. NaOH, KOH), Alkalimetallalkoholate (z. B. NaOEt, KOEt, NaOMe, KOMe, KO<sup>t</sup>Bu) und organische Amine (z. B. LDA, DBU, DMAP, Pyridin) geeignet, aber auch Alkalimetallhydride (z. B. NaH, KH), wenn nicht-protische Lösungsmittel verwendet werden, oder Metallorganyle (z. B. MeLi, <sup>n</sup>BuLi, <sup>s</sup>BuLi, PhLi), wenn nicht-protische Lösungsmittel und kein DMSO verwendet wird.

Eine geeignete Menge liegt dabei im Bereich von 1 bis 20 Äquivalenten Base (bezogen auf ein Äquivalent Monomer), bevorzugt 1 bis 10 Äquivalente Base, besonders bevorzugt 1 bis 5 Äquivalente Base.

Die Reaktionszeit beträgt in der Regel zwischen 5 Minuten und 72 h, bevorzugt zwischen 0,5 und 6 Stunden, ganz besonders bevorzugt zwischen 1 und 4 Stunden. Der Zusatz an Verbindung gemäß Formel (I) zur Molekulargewichtskontrolle beträgt zwischen 0,1 und 80 mol% (bezogen auf die Gesamtmenge der restlichen Monomere), bevorzugt zwischen 0,5 – 60 mol%, besonders bevorzugt zwischen 1 – 50 mol%, insbesondere zwischen 2 – 40 mol%, und wird je nach dem gewünschten Molekulargewicht des Polymers ausgewählt.

Das Poly(arylenethylen)-Precursor-Polymer wird durch thermische Behandlung in das konjugierte Poly(arylenvinyl) umgewandelt. Eine geeignete Temperatur hierfür ist 50 bis 250 °C, bevorzugt 80 bis 200 °C, besonders bevorzugt 100 bis 150 °C, wobei die Umwandlung sowohl in Lösung, als auch im Film durchgeführt werden kann.

Dabei ist es bevorzugt, Verbindungen gemäß Formel (I) zu wählen, wobei für die Symbole gilt:

Aryl ist gleich oder verschieden ein aromatisches Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches mit 0 bis 4 Substituenten R' substituiert oder auch unsubstituiert sein kann, oder eine mit R' substituierte oder unsubstituierte Stilbenyleneinheit; dabei sind die beiden Substituenten CHXR und CHYR so angeordnet, dass immer eine gerade Anzahl aromatischer Atome dazwischen liegt; das Arylsystem kann dabei auch Teil eines größeren kondensierten aromatischen Ringsystems sein; die möglichen Substituenten R' können dabei potentiell an jeder freien Position sitzen;

R ist wie oben definiert;

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Cl, Br, I;

Y ist wie oben definiert;

$R^1, R^2$  sind wie oben definiert.

5

Besonders bevorzugt sind hierbei Verbindungen gemäß Formel (I), für die gilt:  
Aryl

ist gleich oder verschieden ein aromatisches Ringsystem mit 2 bis 20

C-Atomen, welches mit 0 bis 4 Substituenten  $R^1$  substituiert oder auch unsubstituiert sein kann, oder eine mit  $R^1$  substituierte oder

unsubstituierte Stilbenyleneinheit; dabei sind die beiden

Substituenten CHXR und CHYR so angeordnet, dass die Anzahl der

aromatischen Atome der dazwischen liegenden Aryleinheit immer ein

Viefaches von 4 beträgt; das Arylsystem kann dabei auch Teil eines

größeren kondensierten aromatischen Ringsystems sein; die

möglichen Substituenten  $R^1$  können dabei potentiell an jeder freien

Position sitzen;

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Alkylkette mit 1

bis 20 C-Atomen, wobei das C-Atom, mit dem es an die CHX-Gruppe

bzw. CHY-Gruppe verknüpft ist, ein tertiäres C-Atom ist und die

ansonsten geradkettig, verzweigt oder cyclisch sein kann, die

außerdem mit  $R^1$  substituiert oder unsubstituiert sein kann, in der auch

ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch  $NR^2$ , O, S, -CO-,

-CO-O-, -CO- $NR^2$ -, -O-CO-O- ersetzt sein können, wobei auch ein oder

mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, ein aromatisches

oder heteroaromatisches Ringsystem mit 2 bis 20 C-Atomen, welches

auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Gruppen  $R^1$

substituiert sein kann oder - $Si(R^3)_3$ -,  $-N(R^2)_2$ -,  $-OR^2$ ; die Aryl- und

Heteroaryl-Systeme können dabei auch Teil eines größeren

kondensierten aromatischen Ringsystems sein; die möglichen

Substituenten können potentiell an jeder freien Position sitzen;

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Cl oder Br;

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Cl, Br oder - $S(O)R^2$ ;

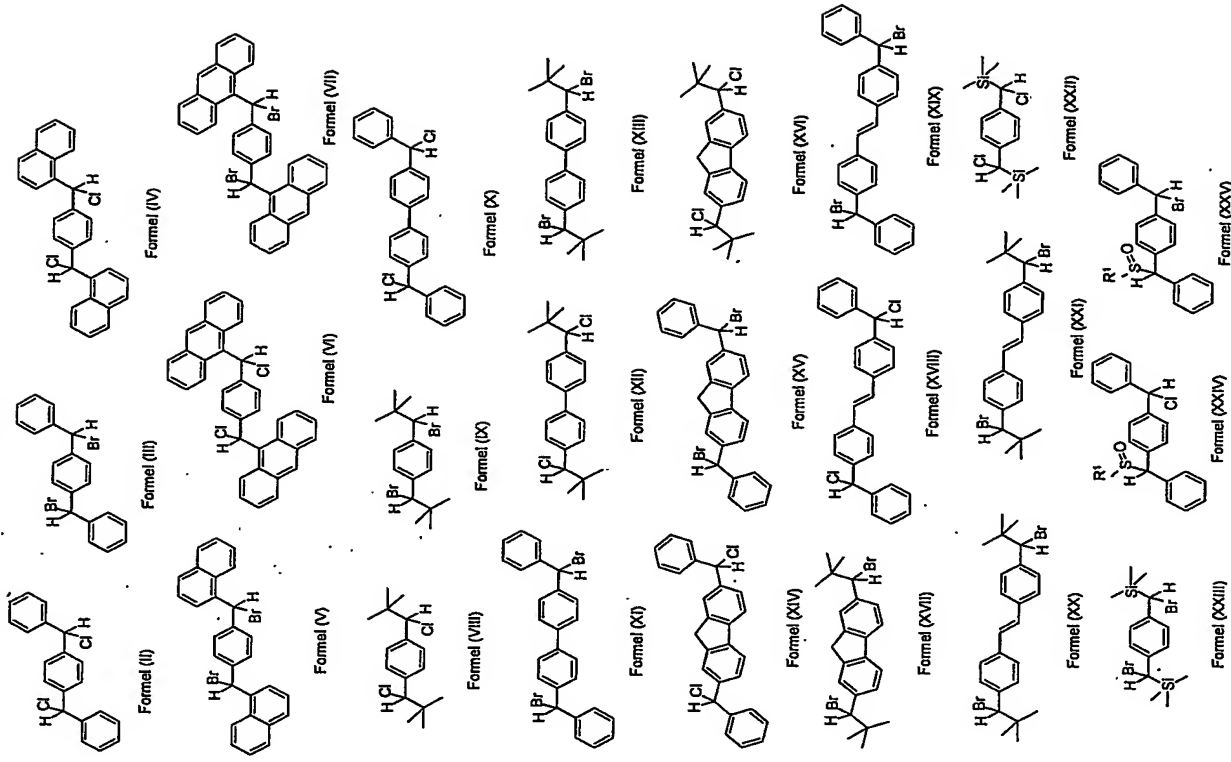
$R^1, R^2$  sind wie oben definiert.

X

Y

 $R^1, R^2$ 

Einige besonders bevorzugte Verbindungen gemäß Formel (I) sind die im Folgenden abgebildeten Formeln (II) bis (XXV), wobei mögliche Substituenten der Übersicht halber meist nicht abgebildet sind:

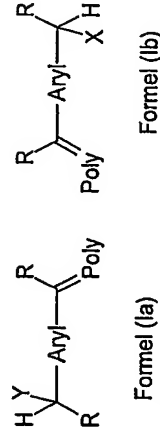


Die Verbindung der Formel (I) wird bei der Polymerisation in das Polymersystem eingebaut. Der Einbau kann sowohl in die Polymerkette erfolgen oder als Polymerketten-Endgruppe.

Um zu untersuchen, welcher Anteil tatsächlich inkorporiert wird und ob der Einbau nur an den Kettenenden oder auch innerhalb der Kette stattfindet, wurde ein Molekül synthetisiert, das an den aromatischen Resten R mit jeweils einer  $\text{CF}_3$ -Gruppe substituiert ist (siehe Beispiel EZ3). Diese Verbindung wurde einer Polymerisation zugesetzt (siehe Beispiel Polymer P4), und das erhaltene Polymer wurde  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Durch Zusatz von Trifluortoluol als internen Standard und Integration über die Signale konnte dabei gezeigt werden, dass der Zusatz auch in die Kette und nicht nur an die Kettenenden eingebaut wird, da der Fluorgehalt des Polymers höher war als erwartet für ein Polymer, das den Zusatz nur an den Kettenenden enthalten würde.

Poly(arylenvinylene), die durch baseninduzierten Herstellung aus Bis(halomethyl)arylen oder aus Halomethyl-sulfinylmethylarylen in Gegenwart von 0,1 – 80 mol%, bevorzugt 0,5 – 60 mol%, besonders bevorzugt 1 – 50 mol%, insbesondere 2 – 40 mol%, an Verbindungen gemäß Formel (I) hergestellt werden, sind ebenfalls neu und erfindertisch. Durch den Einbau der Verbindung der Formel (I) in die Polymer-Hauptkette oder als Polymer-Endgruppe sind diese im Endprodukt enthalten.

Gegenstand der Erfindung sind somit ebenfalls Poly(arylenvinylene) enthaltend mindestens 0,1 mol% Einheiten gemäß Formel (Ia) und/oder (Ib)



Aryl ist gleich oder verschieden einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches mit Resten  $\text{R}^1$  substituiert oder auch unsubstituiert sein kann, oder eine

substituierte oder unsubstituierte Stilbenyleneinheit; dabei sind die Substituenten CHXR bzw. CHYR so angeordnet, dass immer eine gerade Anzahl von aromatischen Atomen zwischen den Substituenten CHXR bzw. CHYR und der Polymerkette (Poly) liegt; die Aryl- und Heteroaryl-Systeme können dabei auch Teil eines größeren kondensierten aromatischen Ringsystems sein; die möglichen Substituenten  $\text{R}^1$  können potentiell an jeder freien Position sitzen; ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Alkylkette mit 1 bis 40 C-Atomen, die geradkettig, verzweigt oder cyclisch sein kann, die außerdem mit einem Rest  $\text{R}^1$  substituiert oder unsubstituiert sein kann, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch  $\text{NR}^2$ , O, S, -CO-, -CO-O-, -CO-NR $^2$ -, -O-CO-O- ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches mit  $\text{R}^1$  substituiert oder unsubstituiert sein kann, eine mit  $\text{R}^1$  substituierte oder unsubstituierte Stilbenyleneinheit, eine Gruppe -Si( $\text{R}^2$ ) $_3$ -, -N( $\text{R}^2$ ) $_2$ -, -OR $^2$  oder eine Kombination dieser Systeme; die Aryl- und Heteroaryl-Systeme können dabei auch Teil eines größeren kondensierten aromatischen Ringsystems sein; die möglichen Substituenten  $\text{R}^1$  können potentiell an jeder freien Position sitzen; ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Cl, Br, I, Trifluormethansulfonat oder para-Toluolsulfonat; ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Cl, Br, I, Trifluormethansulfonat, para-Toluolsulfonat, -S(O) $\text{R}^2$  oder  $\text{R}^1$ . ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettig, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 40 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch  $\text{NR}^2$ , O, S, -CO-, -CO-O-, -CO-NR $^2$ -, -O-CO-O- ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste  $\text{R}^1$  substituiert, eine substituierte oder unsubstituierte



Vinyleneinheit, Cl, F, CN,  $N(R^2)_2$ ,  $B(R^2)_2$  oder eine Kombination dieser Systeme; die Aryl- und Heteroaryl-Systeme können dabei auch Teil eines größeren kondensierten aromatischen Ringsystems sein; die möglichen Substituenten können potentiell an jeder freien Position sitzen; dabei können auch zwei oder mehrere Reste  $R^1$  miteinander ein Ringsystem bilden;

5

$R^2$

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, -CO-O-, -O-CO-O- ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, ein Aryl- oder Heteroaryl-System mit 2 bis 40 C-Atomen, welches auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische  $R^1$  substituiert sein kann, für eine Anbindung zu einer Poly(arylenvinylene)-Hauptkette steht.

Poly

15

Die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Poly(arylenvinylene) zeigen eine verbesserte Performance wie Lebensdauer und Effizienz.

Die so erhaltenen Poly(arylenvinylene), können in PLEDs verwendet werden. Dazu wird in der Regel folgendes allgemeine Verfahren verwendet, das entsprechend für den Einzelfall anzupassen ist:

20

- Ein Substrat (z. B. Glas oder auch ein Kunststoff, wie speziell behandeltes PET) wird mit einem transparenten Anodenmaterial beschichtet (beispielsweise Indium-Zinn-Oxid, ITO); anschließend wird die Anode (z. B. photolithografisch) der gewünschten Anwendung gemäß strukturiert und verschaltet. Das ganze Substrat und die entsprechende Verschaltung kann hier auch zunächst über einen recht aufwändigen Prozess erzeugt werden, um dadurch eine sogenannte Aktiv-Matrix-Steuerung zu ermöglichen.

25

- Anschließend wird entweder vollflächig oder nur auf die aktiven (= anodischen) Stellen i. d. R. zunächst ein leitfähiges Polymer, z. B. ein dotiertes Polythiophen- oder Polyanilinderivat, aufgebracht. Dies erfolgt in aller Regel durch Beschichtungsverfahren, welche eine Dispersion des entsprechenden Polymers aufbringen. Hierzu eignen sich prinzipiell die weiter unten für das

30

lichtemittierenden Polymer beschriebenen Verfahren. Die Schichtdicke dieser Polymerzwischen-schicht kann in weiten Bereichen variieren, wird aber für die praktische Anwendung im Bereich zwischen 10 und 1000 nm, bevorzugt zwischen 20 und 500 nm liegen.

5

- Darauf bringt man dann eine Lösung eines Poly(arylenvinylens) auf, das durch erfindungsgemäßes Verfahren erhalten wurde. Für mehrfarbige Anzeigeelemente (Displays) werden dann mehrere verschiedene Lösungen in verschiedenen Regionen aufgebracht, um entsprechende Farben zu erzeugen. Die Poly(arylenvinylene) werden dazu zunächst in einem geeigneten Lösemittel oder Lösemittelgemisch gelöst und anschließend filtriert. Da die organischen Polymere und v. a. die Zwischenschichten (Interface) in der PLED teilweise extrem durch Sauerstoff oder andere Luftbestandteile beeinflusst werden, empfiehlt es sich, diese Operation unter Schutzgas durchzuführen. Als Lösemittel eignen sich aromatische Lösemittel wie beispielsweise Toluol, Xylole, Anisol, Chlorbenzol, aber auch andere, wie beispielsweise cyclische Ether (z. B. Dioxan, Methyl-dioxan) oder auch Amide (z. B. NMP oder DMF), aber auch Lösemittelgemische, wie diese in der Anmeldeschrift WO 02/072714 beschrieben werden.

15

Mit diesen Lösungen können die vorher beschriebenen Träger beschichtet werden, und zwar entweder ganzflächig, z. B. durch Spin-Coat-Verfahren oder Rackel-Techniken, oder auch orts aufgelöst durch Druckverfahren im weitesten Sinne, wie Tintenstrahldrucken, Off-Set-Drucken, Screen-Printing-Verfahren, Tiefdruckverfahren und ähnlichen.

20

- Auf diese Schichten können optional weitere Elektroneninjektionsmaterialien aufgebracht werden, z. B. durch Aufdampfen, oder auch aus Lösung, durch Methoden, wie diese für die emittierenden Verbindungen beschrieben wurden. Als Elektroneninjektionsmaterialien können beispielsweise niedermolekulare Verbindungen, wie Triarylboranverbindungen oder auch Aluminium-tris-hydroxy-chinolinat ( $Alq_3$ ), aber auch entsprechende Polymere, wie beispielsweise Poly-pyridinderivate und ähnliche, verwendet werden. Es ist auch möglich, dünne Schichten der emittierenden Verbindung durch entsprechendes Dotieren in Elektroneninjektionsschichten umzuwandeln.

25

30

- Daran anschließend wird eine Kathode aufgedampft. Dies kann i. d. R. durch einen Vakuumprozess und kann beispielsweise sowohl durch thermisches Bedampfen als auch durch Plasmaspritzen (Sputtern) geschehen. Die Kathode kann dabei vollständig oder auch durch eine Maske strukturiert aufgebracht werden. Als Kathode werden i. d. R. Metalle mit geringer Austrittsarbeit, z. B. Alkali-, Erdalkali- und f-Übergangsmetalle, wie z. B. Li, Ca, Mg, Sr, Ba, Yb, Sm oder Aluminium oder auch Legierungen von Metallen oder mehrlagige Strukturen mit verschiedenen Metallen verwendet. Bei letzterem können auch Metalle mitverwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z. B. Ag. Es kann auch bevorzugt sein, zwischen das Metall und das emittierende Polymer bzw. die Elektroneninjektionsschicht, eine sehr dünne dielektrische Schicht (z. B. LiF, BaF<sub>2</sub> oder ähnliches) einzubringen. Die Kathoden sind i. d. R. zwischen 10 und 10000 nm, bevorzugt zwischen 20 und 1000 nm, dick.
- Anschließend werden die so erzeugten PLEDs bzw. Displays entsprechend angeschlossen und verkapselt, um dann getestet oder verwendet zu werden.

Die mit erfindungsgemäßem Verfahren synthetisierten Polymere eignen sich in hervorragender Weise zur Verwendung als Elektrolumineszenzmaterialien, da sie besser löslich sind als analoge Polymere, die mit herkömmlichen Verfahren synthetisiert wurden. Dadurch sind sie beispielsweise bei der Verarbeitung leichter filterbar und bilden homogenere Polymerfilme. Außerdem macht dieses Verfahren die Synthese neuer Polymere bzw. neuer Monomerkombinationen möglich, die nach herkömmlichem Verfahren zu unlöslichen Gelen führen. Auch die Verarbeitung der so erhaltenen Polymere durch verschiedene Drucktechniken ist deutlich verbessert gegenüber herkömmlich synthetisierten Polymeren.

Ebenso wie Polymere, die nach herkömmlichen Verfahren synthetisiert wurden, weisen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Polymere vergleichbar hohe Effizienzen und Lebensdauern beim Betrieb in PLEDs auf. Dies ist zwar kein Vorteil gegenüber den bekannten Polymeren, jedoch ist es für eine Anwendung essentiell, dass diese Eigenschaften auch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten bleiben.

Als Elektrolumineszenzmaterialien im Sinne der Erfindung gelten Materialien, die als aktive Schicht in einer Elektrolumineszenzvorrichtung Verwendung finden können. Aktive Schicht bedeutet, dass die Schicht befähigt ist, bei Anlegen eines elektrischen Feldes Licht abzustrahlen (lichtemittierende Schicht) und/oder dass sie die Injektion und/oder den Transport der positiven und/oder negativen Ladungen verbessert (Ladungsinjektions- oder Ladungstransportschicht). Der allgemeine Aufbau solcher Elektrolumineszenzvorrichtungen ist beispielsweise in US 4,539,507 und US 5,151,629 beschrieben. Polymere enthaltende Elektrolumineszenzvorrichtungen sind beispielsweise in WO-A 90/13148 oder EP-A 0 443 861 beschrieben.

Gegenstand der Erfindung ist ebenfalls die Verwendung von Polymeren, die durch erfindungsgemäßes Verfahren erhalten wurden in einer

Elektrolumineszenzvorrichtung, insbesondere als Elektrolumineszenzmaterial.

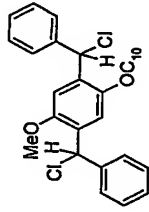
Jedoch ist es für den Fachmann ohne weiteres erfindersches Zutun möglich, diese Polymere auch für andere Anwendungen zu benutzen, z. B. für die Verwendung in organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), in organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), in organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), in organischen Solarzellen (O-SCs), in nicht-linearer Optik oder auch in organischen Laserdioden (O-Laser), um nur einige mögliche Anwendungen zu nennen.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen.

Teil I: Synthese erfindungsgemäßer Zusätze zur Molekularitätskontrolle gemäß Formel (I)

Die Identität der Verbindungen wurde durch  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie bewiesen, die Reinheit wurde durch HPLC-Messungen überprüft.

Synthese von EZ1:



EZ1

Dabei steht  $\text{C}_{10}$  für eine 3,7-Dimethyloxy-Gruppe.

Die Synthese von 2,5-Bis(chlormethyl)-1-(3,7-dimethyloxy)-4-methoxybenzol erfolgte gemäß der Literatur (H. Becker, H. Spreitzer, K. Ibrom, W. Kreuder, *Macromolecules* 1999, 32, 4925-4932).

Synthese von 2,5-Bis(acetoxymethyl)-1-(3,7-dimethyloxy)-4-methoxybenzol

In einem 4L-Vierhalskolben mit Kühler, Innenthermometer und Magnetrührer wurden unter Stickstoff 324,6 g (0,95 mol) 2,5-Bis(chlormethyl)-1-(3,7-dimethyloxy)-4-methoxybenzol vorgelegt und mit 233,3 g (2,85 mol) Natriumacetat, 145,5 g (1,43 mol) Essigsäureanhydrid und 2000 mL Eisessig versetzt. Die weiße Suspension wurde auf 90 °C erhitzt. Zunächst bildete sich eine klare Lösung, dann ein weißer Niederschlag. Nach 2 h bei 90 °C wurden am Rotationsverdampfer 1500 mL Eisessig entfernt. Der Rückstand wurde mit 1500 mL Wasser versetzt. Das dabei anfallende wachsartige Produkt wurde durch Zugabe von 1000 mL Hexan gelöst. Die Phasen wurden getrennt, und die wässrige Phase wurde mit 2 x 300 mL Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 1 x 500 mL Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Man erhielt 370 g (96 % d. Th.) eines gelben Öls, welches im Kühlschrank wachsfest wurde. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung oder Charakterisierung direkt für die nächste Stufe eingesetzt.

Synthese von 2,5-Bis(hydroxymethyl)-1-(3,7-dimethyloxy)-4-methoxybenzol

In einem 3L-Vierhalskolben mit Kühler und KPG-Rührer wurden 144,9 g (3,62 mol) Natriumhydroxid in 1800 mL Ethanol gelöst. Nach Zugabe von 370 g (0,91 mol) 2,5-Bis(acetoxymethyl)-1-(3,7-dimethyloxy)-4-methoxybenzol wurde die Mischung 3 h bei Raumtemperatur und 2,5 h bei 45 °C gerührt. Die Mischung wurde auf 2000 mL Wasser gegossen, und der entstehende Feststoff wurde filtriert, 3 x mit Wasser ausgerührt und wieder filtriert. Aus der Mutterlauge wurde nochmals eine zweite Fraktion gewonnen, die ebenfalls 3 x mit Wasser ausgerührt wurde. Die beiden vereinigten Fraktionen wurden 0,5 h bei Raumtemperatur mit Hexan ausgerührt, filtriert und getrocknet. Es wurden 183,8 g weißes Pulver erhalten, das ohne weitere Aufarbeitung und ohne weitere Charakterisierung direkt in der nächsten Stufe eingesetzt wurde.

Synthese von 2-(3,7-Dimethyloxy)-5-methoxyterephthalaldehyd

In einem 4L-Vierhalskolben mit Kühler, KPG-Rührer, Innenthermometer und Tropftrichter wurden 176,8 g (1,39 mol) Oxalylchlorid und 450 mL Dichlormethan vorgelegt und auf -50 °C abgekühlt. Dazu wurde innerhalb von 45 min. eine Lösung von 253,5 g (3,43 mol) DMSO in 450 mL Dichlormethan getropft. Die Mischung wurde 30 min. nachgerührt. Dann wurde über 2,5 h eine Lösung aus 183,8 g (0,57 mol) 2,5-Bis(hydroxymethyl)-1-(3,7-dimethyloxy)-4-methoxybenzol in 500 mL Dichlormethan zugegeben. Nach Zugabe von 100 mL bildete sich ein weißer Niederschlag. Nach Zugabe von 400 mL der Lösung wurden weitere 500 mL Dichlormethan zugegeben. Nach der vollständigen Zugabe wurde 15 min. nachgerührt, dann wurden innerhalb von 1 h 151,8 g (1,5 mol) Triethylamin zugegeben. Über Nacht ließ man auf Raumtemperatur kommen, dann wurden 1500 mL Wasser zugegeben und 0,5 h gerührt. Die Phasen wurden getrennt, und die wässrige Phase wurde mit 2 x 300 mL Wasser extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 1 x 500 mL Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Man erhielt 175,6 g (58 % d. Th.) des Produktes, das ohne weitere Aufreinigung und ohne weitere Charakterisierung für die nächste Stufe eingesetzt wurde.

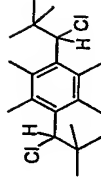
### 2,5-Bis(phenylhydroxymethyl)-1-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-methoxybenzol

In einem 6L-Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Rückflusskühler und 2 Tropftrichtern wurden 26,7 g (1,1 mol) Magnesiumspäne vorgelegt. Die Apparatur wurde unter Argon ausgeheizt. Bei Raumtemperatur wurden 10 mL trockenes und sauerstofffreies THF und einige Kristalle Iod zugegeben und kurz gerührt. Anschließend wurden in die nicht gerührte Lösung einige mL Brombenzol getropft und an der Eintropfstelle kurz mit dem Heißluftgebläse erhitzt. Nach Start der Reaktion wurden insgesamt (inklusive der bereits zugegebenen Menge) 215 g (1,37 mol) Brombenzol innerhalb von 45 min. zugegetropft. Gleichzeitig wurden 490 mL trockenes und sauerstoffreies THF zugegeben. Nach dem Zutropfen wurde der Ansatz 1,5 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde unter Eiskühlung eine Lösung von 175,6 g (0,55 mol) 2-(3,7-Dimethyloctyloxy)-5-methoxyterephthalaldehyd in 600 mL trockenem und sauerstofffreiem THF zugegetropft. Nach der Hälfte der Zugabe wurde das entstandene Gel mit 3000 mL destilliertem Toluol versetzt und unter Erwärmung auf 70 °C gelöst. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die restliche Lösung des Terephthalaldehyds zugegetropft, und die viskose Lösung wurde 4 h bei 70 °C nachgerührt. Die Reaktionsmischung wurde in 4000 mL Eiswasser mit 40 mL konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eingerührt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit 1 x 500 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 1 x 300 mL Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mit n-Hexan zweimal bei Raumtemperatur und einmal bei 50 °C ausgerührt und filtriert. Weitere Reinigung erfolgte durch Aufschmelzen des Rohprodukts bei 65 °C in Hexan. Dieser Vorgang wurde noch drei weitere Male wiederholt. Man erhielt 157,1 g (80 % d. Th.) des Produkts in 95 %iger Reinheit, das direkt für die weitere Synthese eingesetzt wurde. NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7,38-7,44 (m, 4H), 7,24-7,35 (m, 6H), 7,09-9,12 (m, 1H), 7,04-7,07 (m, 1H), 6,54-6,57 (m, 2H, C(OH)H), 3,85-3,95 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3,76-3,77 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 0,83-1,69 (m, 19H).

Synthese von 2,5-Bis(phenylchloromethyl)-1-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-methoxybenzol  
In einem 2L-Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Kühler, Tropftrichter, Thermometer und zwei Waschflaschen (eine leer, eine mit 15 %iger Natronlauge) wurden 156 g (0,327 mol) 2,5-Bis(phenylhydroxymethyl)-1-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-methoxybenzol in 600

mL Hexan abgemischt und mit 1 mL Pyridin versetzt. Dazu wurden bei Raumtemperatur langsam 155,7 g (1,31 mol) Thionylchlorid zugegetropft. Der Ansatz wurde 15 h bei Raumtemperatur und 2,5 h unter Rückfluss gerührt. Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur unter Rühren mit 400 mL gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung versetzt und über Nacht gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit 1 x 200 mL Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 1 x 200 mL Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, und das Rohprodukt wurde durch zweimalige Kurzwegdestillation gereinigt (1. 140-195 °C, Kühlung 40 °C, < 10<sup>-3</sup> mbar, 2. 185 °C, Kühlung 40 °C, < 10<sup>-3</sup> mbar). Es wurden 121 g (72 % d. Th.) erhalten. NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7,34-7,40 (m, 4H), 7,20-7,34 (m, 6H), 6,88 (s, 1H), 6,84 (s, 1H), 5,98-6,02 (m, 2H, CHCl), 3,79-3,92 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3,71 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 0,80-1,72 (m, 19H).

### Synthese von EZ2:



EZ2

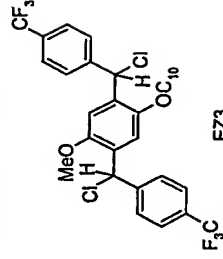
Die Synthese von 1,4-Diformyl-2,3,5,6-tetramethylbenzol (A. P. Yakubov, D. V. Tsyganov, L. I. Belen'kii, M. M. Krayushkin, *Tetrahedron* 1993, 49, 3397) und von 1,4-Bis(1-hydroxy-2,2-dimethylpropyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol (D. Casarini, L. Lunazzi, *J. Org. Chem.* 1996, 61, 6240) erfolgte gemäß der Literatur.

### Synthese von 1,4-Bis(1-chloro-2,2-dimethylpropyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol

In einem 1L-Vierhalskolben mit mechanischem Rührer, Rückflusskühler, Tropftrichter, Thermometer und zwei Waschflaschen (eine leer, eine mit 15%iger Natronlauge) wurden 61,31 g (0,2 mol) 1,4-Bis(1-hydroxy-2,2-dimethylpropyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol in 32 g (0,41 mol, 33 mL) Pyridin und 100 mL Hexan suspendiert. Dazu wurden unter Rühren 48,4 g (0,41 mol, 30 mL) Thionylchlorid langsam zugegetropft, so dass die Innentemperatur 50 °C nicht überstieg. Dann wurde 5 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wurde nach dem Abkühlen vorsichtig unter Rühren mit 200 mL Eiswasser versetzt. Dann wurden 400 mL Ethylacetat zugegeben, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase

wurde noch mit 2 x 100 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organischen Phasen wurden mit 100 mL  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und mit 3 x 100 mL Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Produkt wurde durch wiederholte Umkristallisation aus Ethylacetat/Hexan gereinigt. Ausbeute: 20,98 g (61 % d. Th.).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,98 (s, 18 H,  $^t\text{Butyl}$ -Gruppen), 2,35 (s, 12 H, Me), 4,73 (s, 2 H,  $\text{CHCl}$ ).

### Synthese von EZ3:



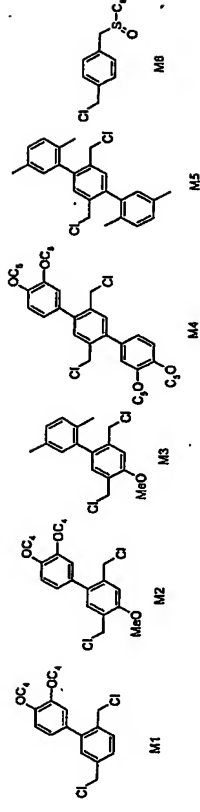
Die Synthese von 2,5-Bis(p-trifluormethyl-phenylchloromethyl)-1-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-methoxybenzol erfolgte in Analogie zur Synthese von EZ1. Die Aufreinigung erfolgte durch zweimalige Kurzwegdestillation (1. 150-215 °C, Kühlung 40 °C, <  $10^{-3}$  mbar, 2. 191 °C, Kühlung 40 °C, <  $10^{-3}$  mbar).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,78-7,85 (m, 4H), 7,49-7,60 (m, 4H), 6,95 (s, 1H), 6,92 (s, 1H), 6,02-6,06 (m, 2H,  $\text{CHCl}$ ), 3,86-3,99 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3,79 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 0,80-1,75 (m, 19H).  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -66,8 ppm (gegen  $\text{CCl}_3\text{F}$  als internen Standard).

Diese Verbindung wurde synthetisiert, um  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch den Einbau in das Polymer zu untersuchen.

### Teil 2: Synthese typischer Monomere

Die Synthese möglicher Monomere für die Polymerisation gemäß GILCH wurde bereits in den Anmeldeschriften WO 01/34722 (EP 1232225) und WO 99/24526 gezeigt. Die Synthese möglicher Monomere für die Polymerisation gemäß der Sulfinyl-Precursor-Route wurde veröffentlicht von A. J. van Bremen et al. (*J. Org. Chem.* 1999, 64, 3106). An dieser Stelle sei deshalb nur auf diese Schriften verwiesen.

Die im Folgenden beispielhaft verwendeten Monomere seien hier nochmals der Übersichtlichkeit halber aufgeführt:



Dabei steht  $\text{C}_4$  für eine 2-Methylpropylgruppe,  $\text{C}_8$  für eine 2-Methylbutylgruppe und  $\text{C}_8$  für eine "Octylgruppe.

### Teil 3: Polymer-Synthese

Im Folgenden bezieht sich die prozentuale molare Menge des erfindungsgemäßen Zusatzes (EZ1, EZ2 und EZ3) jeweils auf die molare Gesamtmenge an eingesetztem Monomer.

#### Polymer P1:

Copolymer aus 50 % M4, 40 % M1 und 10 % M5 unter Zusatz von 10 mol% EZ1:

In einem trockenen 1L-Vierhalskolben mit mechanischem Teflonrührer,

Rückflusskühler, Thermometer und Tropftrichter wurden 570 mL trockenes und sauerstofffreies 1,4-Dioxan auf 99 °C erhitzt. Dann wurde eine Lösung von 2,687 g (4 mmol) M4, 1,265 g (3,2 mmol) M1, 0,307 g (0,8 mmol) M5 und 0,411 g (0,8 mmol) EZ1 in 30 mL trockenem 1,4-Dioxan zugeetzt. Nun wurde eine Lösung von

2,36 g (21 mmol) Kalium- $^t\text{Bu}$ butanolat in 21 mL trockenem 1,4-Dioxan innerhalb von 5 Minuten zu der intensiv gerührten Mischung zugeetropt. Die Farbe änderte sich dabei von farblos über grün nach gelbgrün. Nach 5 Minuten wurden weitere 1,79 g (16 mmol) Kalium- $^t\text{Bu}$ butanolat in 16 mL trockenem 1,4-Dioxan zugegeben. Nach 2 h Rühren bei 98 bis 100 °C wurde auf 55 °C abgekühlt und ein Gemisch aus 4 mL Essigsäure und 4 mL 1,4-Dioxan zugeetzt. Die nun gelbe Lösung wurde auf 850 mL intensiv gerührtes Wasser gegossen. Das ausgefallene Polymer wurde durch Filtration durch einen Polypropylenfilter isoliert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohpolymer wurde bei 60 °C in 250 mL THF gelöst und

durch Zusatz von 250 mL Methanol bei 40 °C gefällt. Nach Trocknen unter Vakuum wurde dieser Schritt ein weiteres Mal durchgeführt. Man erhielt nach Trocknen im Vakuum 1,65 g (41 % d. Th.) des Polymers P1 als hellgelbe Fasern. GPC (Polystyrol-Standard, UV-Detektion 254 nm):  $M_w = 351k$ ,  $M_n = 73k$ .

5

Ein Vergleichspolymer V1, das unter ansonsten gleichen Bedingungen, jedoch ohne Zusatz von EZ1 synthetisiert wurde, bildete ein unlösliches Gel.

#### Beispiel P2 (3):

Copolymer aus 50 % M1, 35 % M2 und 15 % M3 unter Zusatz von 10 mol% EZ2:

10

In einem trockenen 3L-Vierhalskolben mit mechanischem Teflonrührer, Rückflusskühler, Thermometer und Tropftrichter wurden 1700 mL trockenes und sauerstofffreies 1,4-Dioxan auf 99 °C erhitzt. Dann wurde eine Lösung von (14,25 mmol) M1, 4,24 g (9,98 mmol) M2, 1,32 g (4,28 mmol) M3 und 0,98 g (2,85 mmol) EZ2 in 25 mL trockenem 1,4-Dioxan zugeetzt. Nun wurde eine Lösung von 8,30 g (74 mmol) Kalium-<sup>tert</sup>-butanolat in 74 mL trockenem 1,4-Dioxan innerhalb von 5 Minuten zu der intensiv gerührten Mischung zugeetropt. Die Farbe änderte sich dabei von farblos über gelb nach gelborange. Nach 5 Minuten wurden weitere 7,7 g (68,5 mmol) Kalium-<sup>tert</sup>-butanolat in 70 mL trockenem 1,4-Dioxan zugegeben. Nach 2 h Rühren bei 98 bis 100 °C wurde auf 50 °C abgekühlt und ein Gemisch aus 17 mL Essigsäure und 18 mL 1,4-Dioxan zugeetzt. Die nun orangefarbene Lösung wurde auf 1900 mL intensiv gerührtes Wasser gegossen. Das ausgefallene Polymer wurde durch Filtration durch einen Polypropylenfilter isoliert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohpolymer wurde bei 60 °C in 750 mL THF gelöst und durch Zusatz von 750 mL Methanol bei 40 °C gefällt. Nach Waschen mit Methanol und Trocknen unter Vakuum wurde dieser Schritt ein weiteres Mal mit 500 mL THF und 500 mL Methanol durchgeführt. Man erhielt nach Trocknen im Vakuum 3,40 g (43 % d. Th.) des Polymers P2 (3) als gelborange Fasern.

GPC (Polystyrol-Standard, UV-Detektion 254 nm):  $M_w = 579k$ ,  $M_n = 145k$ .

0

Ein Vergleichspolymer V2, das unter ansonsten identischen Bedingungen ohne erfindungsgemäßen Zusatz EZ2 synthetisiert wurde, hatte ein  $M_w = 1120k$  und ein  $M_n = 342k$ .

#### Beispiel P3:

Homopolymer aus 100 % M6 unter Zusatz von 10 mol% EZ1:

5

In einem trockenen 500mL-Vierhalskolben mit mechanischem Teflonrührer, Thermometer und Tropftrichter wurde eine Lösung von 6,0 g (20 mmol) M6 und 1,03 g (2 mmol) EZ1 in 140 mL trockenem THF 1 h bei 30 °C entgast, indem ein Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet wurde. Dazu wurde eine entgaste Lösung von 2,36 g (21 mmol) Kalium-<sup>tert</sup>-butanolat in 60 mL trockenem und sauerstofffreiem THF in einer Portion zugegeben; und die Mischung wurde 1 h bei 30 °C gerührt. Dann wurde die Reaktionsmischung auf 1000 mL stark gerührtes Eiswasser gegeben und das ausgefallene Polymer durch Filtration durch einen Polypropylenfilter isoliert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohpolymer wurde bei 60 °C in 500 mL THF gelöst, durch Zugabe in 750 mL Methanol gefällt, filtriert und getrocknet. Dieser Schritt wurde noch ein weiteres Mal wiederholt. Man erhielt nach dem Trocknen im Vakuum 3,61 g (58 % d. Th.) des Polymers P3 als farblose Fasern.

15

20

GPC (Polystyrol-Standard, UV-Detektion 254 nm):  $M_w = 483k$ ,  $M_n = 173k$ .

Ein Vergleichspolymer V3, das unter ansonsten identischen Bedingungen, jedoch ohne erfindungsgemäßen Zusatz EZ3, synthetisiert wurde, hatte ein  $M_w = 812k$  und ein  $M_n = 253k$ .

25

Die thermische Umwandlung dieser an der Aryleinheit unsubstituierten Polymere zu Poly(arylenvinylenen) führt zu unlöslichen Polymeren. Deshalb wurde diese Umwandlung hier nicht in Lösung durchgeführt.

30

**Beispiel P4:**

Copolymer aus 50 % M4, 40 % M1 und 10 % M5 unter Zusatz von 10 mol% EZ3:  
 Die Synthese von P4 wurde in Analogie zu P1 durchgeführt. Jedoch wurde hier der Zusatz EZ3 (0,518 g, 0,8 mmol) zugesetzt, um dessen Einbau in das Polymer <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch zu untersuchen. Es wurden hiervon keine Elektrolumineszenzuntersuchungen durchgeführt. Für dieses Polymer wurde durch GPC mit internem Polystyrolstandard ein Molekulargewicht von M<sub>w</sub> = 382k und M<sub>n</sub> = 84k bestimmt.


Zur <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopischen Untersuchung wurden 5 mg des Polymers P4 unter Zusatz von 1,5·10<sup>-3</sup> mg (1,03·10<sup>-5</sup> mol) Trifluorolol als quantitative Referenz in 0,8 ml CDCl<sub>3</sub> gelöst, und das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum wurde aufgenommen. Das Signal von Trifluorolol wurde auf -63,9 ppm geeicht. Das <sup>19</sup>F-Signal des Polymers wurde dann bei -64,5 bis -66 ppm als verbreitetes Signal detektiert. Durch Intergration über das Fluorsignal des Polymers und der Referenzsubstanz wurde ein Fluorgehalt des Polymers von ca. 34 ppm bestimmt. Daraus lässt sich bestimmen, dass der Zusatz EZ3 auch in die Polymerkette eingebaut wird und nicht nur die Endgruppen des Polymers darstellt. Würde EZ3 nur die Endgruppen darstellen, würde man einen Fluorgehalt von ca. 11 ppm erwarten.

Ebenso wie für Polymer P1, P2 (3), P3 und P4 beschrieben, wurden weitere Polymere mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und Vergleichspolymere mit herkömmlichen Verfahren synthetisiert. Die Polymere sind in Tabelle 1 zusammengefasst zusammen mit den Ergebnissen der GPC-Bestimmung des Molekulargewichts, Angaben zur Viskosität und Charakterisierung der Elektrolumineszenz.

Tabelle 1

Polymer	M1[a]	M2[a]	M3[a]	M4[a]	M5[a]	M6[a]	EZ1[b]	EZ2[b]	Kommentar	vergift	vergift
P1	40	40		50	10						
P2 (1a)	50	35	15	15	2,5	15					
P2 (1b)	50	35	15	15	2,5	15					
P2 (1c)	50	35	15	15	2,5	15					
P2 (2)	50	35	15	15	5	10					
P2 (3)	50	35	15	15	10	15					
P2 (4)	50	35	15	15	122k	342k					
V2	50	35									
P3							100	100			
V3											
P4 (1)	25	60	15								
P4 (2)	25	60	15								
V4											

[a] Angaben in Prozent bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Polymers ohne Einbezug des erfindungsgemäßen Zusatzes.  
 [b] Menge des erfindungsgemäßen Zusatzes in Prozent bezogen auf die Gesamtmenge an Monomer.  
 [c] in g/mol; bestimmt durch GPC (THF; Säulensatz SDV500, SDV1000, SDV1000 (Fa. PSS) 35 °C, UV-Detektion 254 nm, Polystyrol-Standard).  
 [d] in mPas; 0,5 %ige Lösung in Toluol, 40 °C.  
 [e] maximale Effizienz in cd/A, zur Herstellung der PLEDs s. Teil 4.  
 [f] Lebensdauer bis Abfall der Anfangshelligkeit auf 80 %; Messung bei Raumtemperatur und einer Anfangshelligkeit von 1000 cd/m<sup>2</sup>; Messbeginn 1 h nach Beginn des Stromflusses; zur Herstellung der PLEDs s. Teil 4.  
 [g] Maximum der Emission (Elektrolumineszenz) in nm.  
 [h] Molekulargewicht bezogen auf das Precursor-Polymer.

Aus dem Vergleich der Beispielpolymere P mit den Vergleichs--en V ist leicht ableitbar, dass das Molekulargewicht und damit die Löslichkeit der Polymere und Viskosität der Polymerlösungen sehr stark durch das gewählte Verfahren beeinflusst wird. Gerade Polymere, die nach Verfahren gemäß Stand der Technik synthetisiert wurden, weisen häufig ein für viele Anwendungen zu hohes Molekulargewicht auf oder erweisen sich als nicht verarbeitbar bzw. unlöslich im Sinne dieses Textes.

5

Die Einträge in Tabelle 1 belegen, dass das erfindungsgemäße Verfahren exzellent zur Molekulargewichtskontrolle bei der Synthese von Poly(arylenvinylenen) geeignet ist. Dabei werden die Eigenschaften der Polymere beim Einsatz in PLEDs (Effizienz, Lebensdauer) nicht beeinflusst. Weiterhin verbessert das erfindungsgemäße Verfahren die Reproduzierbarkeit deutlich, wie sich an den Ergebnissen für Polymer P2 (1a) – (1c) leicht ablesen lässt.

10

#### 15 Teil 4: Herstellung und Charakterisierung von LEDs


Die Herstellung von LEDs erfolgte nach dem im Folgenden skizzierten allgemeinen Verfahren. Dieses wurde im Einzelfall auf die jeweiligen Gegebenheiten (z. B. Lösungsviskosität und optimale Schichtdicke der Verbindung im Device) angepasst. Die im Nachfolgenden beschriebenen LEDs waren jeweils Zweischichtsysteme, d. h. Substrat//ITO//PEDOT//Polymer//Kathode. PEDOT ist ein Polythiophen-Derivat.

20

#### **Allgemeines Verfahren zur Herstellung von hocheffizienten, langlebigen LEDs:**

Nach dem Zuschneiden der ITO-beschichteten Substrate (z. B. Glasträger, PET-Folie) auf die richtige Größe werden sie in mehreren Reinigungsschritten im Ultraschallbad gereinigt (z. B. Seifenlösung, Millipore-Wasser, Isopropanol). Zur Trocknung werden sie mit einer N<sub>2</sub>-Pistole abgepustet und in einem Exsikkator gelagert. Vor der Beschichtung mit dem Poly(arylenvinylen) werden sie mit einem Ozon-Plasma-Gerät für ca. 20 Minuten behandelt. Von der jeweiligen Verbindung VERB1 wird eine Lösung (in der Regel mit einer Konzentration von 4-25 mg/mL in beispielsweise Toluol, Chlorbenzol, Xylol; Cyclohexanon (4:1)) angesetzt und durch Rühren bei Raumtemperatur gelöst. Je nach Verbindung kann es auch vorteilhaft sein, für einige Zeit bei 50 - 70 °C zu rühren. Hat sich die Verbindung vollständig

30

gelöst, wird  einen 5 µm Filter filtriert und bei variablen Geschwindigkeiten (400-6000) mit einem Spin-coater aufgeschleudert. Die Schichtdicken können dadurch im Bereich von ca. 50 und 300 nm variiert werden. Vorab wird meist auf das (strukturierte) ITO ein leitfähiges Polymer, bevorzugt gedopptes PEDOT oder PANI, aufgebracht.

5

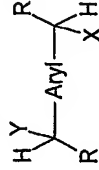
Auf die so erhaltenen Filme werden noch Elektroden aufgebracht. Dies geschieht in der Regel durch thermisches Verdampfen (Balzer BA360 bzw. Pfeiffer PL S 500). Anschließend wird die durchsichtige ITO-Elektrode als Anode und die Metallelektrode (z. B. Ba, Yb, Ca) als Kathode kontaktiert und die Device-Parameter bestimmt.

10

Die Resultate, die mit Poly(arylenvinylenen), die durch erfindungsgemäßes Verfahren synthetisiert wurden, erhalten wurden, sind in Tabelle 1 in Teil 3 zusammengefasst.



1. Verfahren zur Herstellung von Poly(arylenvinylenen) aus Bis(halomethyl)arylenen oder Halomethyl-sulfinylmethyl-arylenen durch baseninduzierte Dehydrohalogenierung, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart von 0,1 – 80 mol%, bevorzugt 0,5 – 60 mol%, besonders bevorzugt 1 – 50 mol%, insbesondere 2 – 40 mol%, an Verbindungen gemäß Formel (I) durchgeführt wird:



Formel (I)

wobei die Symbole folgende Bedeutungen haben:

- 10 Aryl ist gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches mit Resten R<sup>1</sup> substituiert oder auch unsubstituiert sein kann, oder eine mit R<sup>1</sup> substituierte oder unsubstituierte Stilbenyleneinheit; dabei sind die beiden Substituenten CHXR und CHYR so angeordnet, dass immer eine gerade Anzahl aromatischer Atome dazwischen liegt; die Aryl- und Heteroaryl-Systeme können dabei auch Teil eines größeren kondensierten aromatischen Ringsystems sein; die möglichen Substituenten R<sup>1</sup> können potentiell an jeder freien Position sitzen;
- 15 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Alkylkette mit 1 bis 40 C-Atomen, die geradkettig, verzweigt oder cyclisch sein kann, die außerdem mit Resten R<sup>1</sup> substituiert oder unsubstituiert sein kann, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch NR<sup>2</sup>, O, S, -CO-, -CO-O-, -CO-NR<sup>2</sup>-, -O-CO-O- ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches mit R<sup>1</sup> substituiert oder unsubstituiert sein kann, eine mit R<sup>1</sup> substituierte oder unsubstituierte Stilbenylen- bzw. Tolanyleneinheit, -Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>-, -N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-, -OR<sup>2</sup> oder eine Kombination dieser Systeme; die Aryl- und Heteroaryl-Systeme können dabei auch Teil eines größeren kondensierten aromatischen Ringsystems sein; die
- 20
- 25
- 30

chen Substituenten können potentiell an jeder freien Position sitzen;

- X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Cl, Br, I, Trifluormethansulfonat oder para-Toluolsulfonat;
- 5 Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Cl, Br, I, Trifluormethansulfonat, para-Toluolsulfonat, -S(O)-R<sup>2</sup> oder R<sup>1</sup>;
- 10 R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 40 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch NR<sup>2</sup>, O, S, -CO-, -CO-O-, -CO-NR<sup>2</sup>-, -O-CO-O- ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann, oder Cl, F, CN, N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, B(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>; die Aryl- und Heteroaryl-Systeme können dabei auch Teil eines größeren kondensierten aromatischen Ringsystems sein; die möglichen Substituenten können potentiell an jeder freien Position sitzen; dabei können auch zwei oder mehrere Reste R<sup>1</sup> miteinander ein Ringsystem bilden;
- 15 R<sup>2</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, -CO-O-, -O-CO-O- ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, ein Aryl- oder Heteroaryl-System mit 2 bis 40 C-Atomen, welches auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische R<sup>1</sup> substituiert sein kann.
- 20
- 25
- 30

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Halogenatome in den Bis(halomethyl)arylen-Monomeren bzw. den Halomethyl-sulfinylmethyl-arylen-Monomeren gleich oder verschieden Cl, Br oder I sind.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und/oder 2 dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in einem Ether, einem aromatischen Kohlenwasserstoff, einer

chlorierten aromatischen Verbindung oder einer Mischung der Lösungsmittel durchgeführt wird, falls Bis(halomethyl)arylen-Monomere verwendet werden, oder dass die Polymerisation in einem Ether, einem aromatischen Kohlenwasserstoff, einer chlorierten aromatischen oder nicht-aromatischen Verbindung, DMSO, einem Alkohol oder einer Mischung dieser Lösungsmittel durchgeführt wird, falls Halomethyl-sulfinylmethyl-arylen-Monomere verwendet werden.

4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in einem Konzentrationsbereich von 0,005 bis 5 mol/l (Monomer/Lösungsvolumen) durchgeführt wird.

5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Basen Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallalkoholate oder organische Amine oder Amide verwendet werden oder auch Alkalimetallhydride oder Metalloorganyle, sofern als Lösungsmittel nicht DMSO, keine Alkohole und keine chlorierten Lösemittel verwendet werden.

6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge der eingesetzten Base im Bereich von 2 bis 10 Äquivalenten (bezogen auf ein Äquivalent Monomer) liegt, falls als Monomere Bis(halomethyl)aryl-Verbindungen eingesetzt werden, und im Bereich von 1 bis 10 Äquivalenten (bezogen auf ein Äquivalent Monomer) liegt, falls als Monomere Halomethyl-sulfinylmethyl-aryl-Verbindungen eingesetzt werden.

7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen 0,1 und 80 mol% (bezogen auf die Gesamtmenge der restlichen Monomere) einer oder mehrerer Verbindungen gemäß Formel (I) zugesetzt werden.

8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass für die Verbindung gemäß Formel (I) folgendes gilt:  
Aryl ist gleich oder verschieden ein aromatisches Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches mit 0 bis 4 Substituenten R<sup>1</sup> substituiert oder auch

substituiert sein kann, oder eine mit R<sup>1</sup> substituierte oder unsubstituierte Stilbenyleneinheit; dabei sind die beiden Substituenten CHXR und CHYR so angeordnet, dass immer eine gerade Anzahl aromatischer Atome dazwischen liegt; das Arylsystem kann dabei auch Teil eines größeren kondensierten aromatischen Ringsystems sein; die möglichen Substituenten R<sup>1</sup> können dabei potentiell an jeder freien Position sitzen;

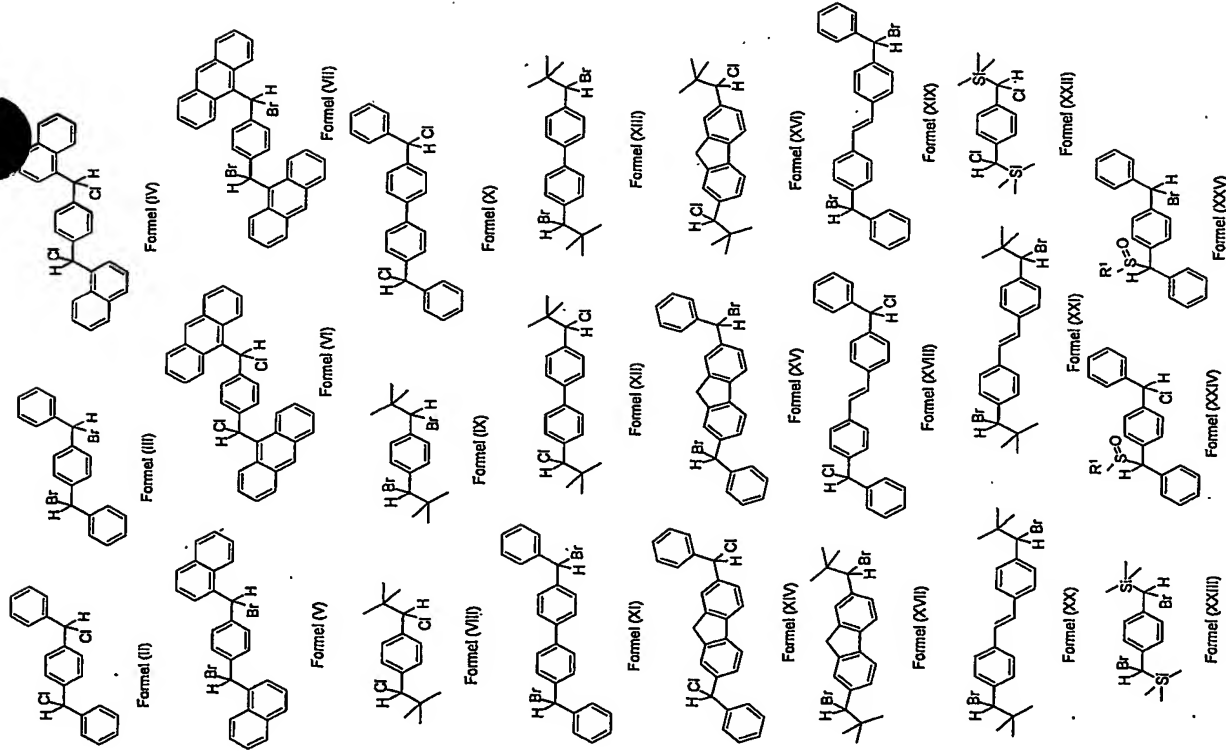
R ist wie in Anspruch 1 definiert;

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Cl, Br, I;

Y ist wie in Anspruch 1 definiert;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> sind wie in Anspruch 1 definiert.

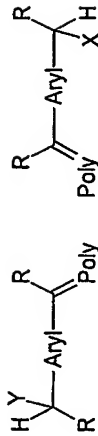
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung gemäß Formel (I) aus den Formeln (II) bis (XXV) ausgewählt ist, wobei diese noch substituiert sein können:



10. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Poly(arylenethylen)-Precursor Polymer, das erhalten wird,

wenn als Monomer Halomethyl-sulfinylmethyl-aryl-Verbindungen eingesetzt werden, durch thermische Behandlung in das konjugierte Poly(arylenvinylene) umgewandelt wird.

11. Poly(arylenvinylene) enthaltend mindestens 0,1 mol% Einheiten gemäß Formel (Ia) und/oder (Ib)



Formel (Ia)

Formel (Ib)

ist gleich oder verschieden einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches mit Resten R<sup>1</sup> substituiert oder auch unsubstituiert sein kann, oder eine mit R<sup>1</sup> substituierte oder unsubstituierte Stilbenyleneinheit; dabei sind die Substituenten CHXR bzw. CHYR so angeordnet, dass immer eine gerade Anzahl von aromatischen Atomen zwischen den Substituenten CHXR bzw. CHYR und der Polymerkette (Poly) liegt; die Aryl- und Heteroaryl-Systeme können dabei auch Teil eines größeren kondensierten aromatischen Ringsystems sein; die möglichen Substituenten R<sup>1</sup> können potentiell an jeder freien Position sitzen; ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Alkylkette mit 1 bis 40 C-Atomen, die geradkettig, verzweigt oder cyclisch sein kann, die außerdem mit einem Rest R<sup>1</sup> substituiert oder unsubstituiert sein kann, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch NR<sup>2</sup>, O, S, -CO-, -CO-O-, -CO-NR<sup>2</sup>-, -O-CO-O- ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches mit R<sup>1</sup> substituiert oder unsubstituiert sein kann, eine mit R<sup>1</sup> substituierte oder unsubstituierte Stilbenyleneinheit, eine Gruppe -Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, -N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, -OR<sup>2</sup> oder eine Kombination dieser Systeme; die Aryl- und Heteroaryl-Systeme können dabei auch Teil eines größeren kondensierten aromatischen

R

30

Ringsystems sein; die möglichen Substituenten an jeder freien Position sitzen;

X

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen Cl, Br, I, Trifluormethansulfonat oder para-Toluolsulfonat;

5

Y

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen Cl, Br, I, Trifluormethansulfonat, para-Toluolsulfonat,  $-S(O)R^2$  oder  $R^1$ .

 $R^1$ 

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 40 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch  $NR^2$ , O, S,  $-CO-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-CO-NR^2$ ,  $-O-CO-O-$  ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste  $R^1$  substituiert, eine substituierte oder unsubstituierte

10

15

Vinyleneinheit, Cl, F, CN,  $N(R^3)_2$ ,  $B(R^3)_2$  oder eine Kombination dieser Systeme; die Aryl- und Heteroaryl-Systeme können dabei auch Teil eines größeren kondensierten aromatischen Ringsystems sein; die möglichen Substituenten können potentiell an jeder freien Position sitzen; dabei können auch zwei oder mehrere Reste  $R^1$  miteinander ein Ringsystem bilden;

20

 $R^2$ 

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-O-$  ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, ein Aryl- oder Heteroaryl-System mit 2 bis 40 C-Atomen, welches auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische  $R^1$  substituiert sein kann, für eine Anbindung zu einer Poly(arylenvinylene)-Hauptkette steht.

Poly

10

12. Poly(arylenvinylene) gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest Poly für ein oder mehrere Poly(arylenvinylene) steht.

13. Poly(arylenvinylene) gemäß Anspruch 11 und/oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest Poly ein Poly(arylenvinylene) Homo- oder Copolymer ist, welches gegebenenfalls substituiert sein kann.

5

14. Verwendung von Poly(arylenvinylenen) gemäß Anspruch 11, 12 und/oder 13 in Organischen Integrierten Schaltungen (O-ICs), in Organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), in Organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), in Organischen Solarzellen (O-SCs), Organischen Leuchtdioden (OLED) oder Organischen Laserdioden (O-Laser), insbesondere als Elektrolumineszenzmaterial.

10

15. Elektrolumineszenzvorrichtung enthaltend Kathode, Anode sowie eine oder mehrere aktive Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere Poly(arylenvinylene) gemäß Anspruch 11, 12 und/oder 13 enthält.

15

16. Elektronisches Bauteil, insbesondere eine organische Leuchtdiode, welches eine oder mehrere aktive Schichten umfasst, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere Poly(arylenvinylene) gemäß Anspruch 11, 12 und/oder 13 enthält.

20

## Zusammenfassung

C03007

Verfahren zur Molekulargewichtskontrolle bei der Synthese von Poly(arylenvinylenen)

5

Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren, in dem durch Zusatz bestimmter Bis(methyl)aryl-Verbindungen, die noch einen weiteren Substituenten ungleich Wasserstoff und an mindestens einer der beiden Methyl-Gruppe eine Abgangsgruppe tragen, das Molekulargewicht bei der Synthese von Poly(arylenvinylenen) durch die GILCH-Polymerisation oder durch die Sulfinyl-Precursor-Route reproduzierbar kontrolliert und reduziert werden kann, sowie die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens erhältlichen Polymere.

10

15